

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-042501

(43)Date of publication of application : 14.02.1989

(51)Int.Cl.

B22F 1/00

C21D 6/00

H01F 41/02

(21)Application number : 62-197440

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC  
WORKS LTD

(22)Date of filing : 07.08.1987

(72)Inventor : FUJIWARA TORU  
MATSUSHIMA CHOMEI  
TAWARA RYOICHI

## (54) PRODUCTION OF PERMANENT MAGNET

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a permanent magnet having excellent magnetic characteristics with good workability at a low cost by bonding magnetic alloy powder or rare earths-iron-boron having high coercive force and large orientation degree of magnetic fields by a binder.

CONSTITUTION: A thin strip of 50W60  $\mu$ m thickness is produced from an R-Fe-B (R is rare earths) alloy (for example, Nd13Fe82B5). This thin strip is roughly ground to 50  $\mu$ m average grain size and is further pulverized to, for example, 3  $\mu$ m average grain size by a ball mill. The fine powder obtd. in such a manner is heat-treated together with a reducing agent consisting of metal, for example, Ca at 600W800° C. The magnetic powder obtd. by separating the Ca after this heat treatment is pressed in a magnetic field and is bonded by a binder consisting of an epoxy resin, etc. The high-performance bonded magnet having larger orientation degree than heretofore is thereby obtd.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報(A)

昭64-42501

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

B 22 F 1/00  
C 21 D 6/00  
H 01 F 41/02

識別記号

庁内整理番号

Y-7511-4K  
B-7518-4K  
G-8323-5E

⑰ 公開 昭和64年(1989)2月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑱ 発明の名称 永久磁石の製造方法

⑲ 特 願 昭62-197440

⑳ 出 願 昭62(1987)8月7日

㉑ 発 明 者	藤 原	徹	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
㉒ 発 明 者	松 嶋	朝 明	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
㉓ 発 明 者	田 原	良 一	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
㉔ 出 願 人	松下電工株式会社		大阪府門真市大字門真1048番地	
㉕ 代 理 人	弁理士 倉田 政彦			

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

永久磁石の製造方法

##### 2. 特許請求の範囲

(1) R-Fe-B (Rは希土類元素を示す)系合金を液体急冷法によって薄片とし、この薄片を微粉砕した後、金属からなる還元剤と共に熱処理を施して得た磁粉をバインダーにて結合することを特徴とする永久磁石の製造方法。

(2) 金属からなる還元剤はCaであって、前記熱処理は600℃乃至800℃の温度で、15分乃至5時間の処理時間でなされることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の永久磁石の製造方法。

(3) R-Fe-B系合金が、組成式 $R_2Fe_{11}B$ で表される正方晶化合物を主相とする合金であることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の永久磁石の製造方法。

##### 3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は、希土類-鉄-ホウ素系の磁性合金粉末を主成分とする永久磁石の製造方法に関するものである。

(背景技術)

近年、従来のSm-Co系永久磁石に比較して、より高性能で、かつ資源的にもSmやCoよりも豊富な元素から構成されるNd-Fe-B系統結体永久磁石が開発されている。この焼結体永久磁石は、例えば、J. Appl. Phys. 55(6) 15 March 1984 P 2083、特開昭59-46008号公報、特開昭59-64739号公報等に記載されており、最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>は35 MGOe以上であり、Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>系永久磁石を大きく上回る。しかしながら、Nd-Fe-B系統結体永久磁石は、錆やすく、表面にメッキ処理を施さなければならなかったり、主相である正方晶は、結晶方位により熱膨張係数が異なるため、磁場配向させて成形体を焼結する際に、変形やひび割れが発生するという問題があった。

一方、磁性粉末を樹脂やゴム等のバインダーで

結合させてなる永久磁石(ボンド磁石)は、上記のような錆の発生、焼結の際の変形やひび割れの問題がなく、更に、耐衝撃性に優れるという利点がある。

既に、液体急冷法で作成されたNd-Fe-B系の磁石粉を用いたボンド磁石が検討されているが、急冷磁粉の保磁力の発生機構がサブミクロン以下の微細な正方晶の等方的な析出構造によるため、磁粉を磁場配向させることができない(特開昭59-211549号公報参照)。つまり、プラスチック磁石は出来るが、等方性であるため、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ は5 MGOe程度であり、正方晶の持つ磁石性能を十分に活かすまでには至っていない。

#### (発明の目的)

本発明は上述のような点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、保持力が高く、磁場配向度の大きな希土類-鉄-ホウ素系の磁性合金粉末をバインダーで結合することにより、磁気特性が優れた永久磁石を良好な加工性で、安価

(2)

に製造できるようにした永久磁石の製造方法を提供することにある。

#### (発明の開示)

発明者らは、上記の目的を達成するために、液体急冷法で作製されたR-Fe-B系合金薄帯(RはネオジウムNd、プラセオジウムPr及びミッシュメタルよりなる群から選ばれた1つ又はそれ以上の希土類元素を示す)に注目した。このR-Fe-B系合金の急冷薄帯は、組成や作製条件によって、若干異なるが、通常使用される磁粉粒径が10~50 $\mu$ m程度の状態で、10kOe以上もの保磁力(iHc)が得られることが知られている。

第1図は単ロール法による液体急冷薄帯の製造装置の概略構成図であり、図中、1は溶融金属、2は金属薄片、3はロールを示す。組成Nd<sub>12</sub>Fe<sub>82</sub>B<sub>8</sub>を有する合金を、第1図に示すように、高速回転する単ロール上に、溶融状態から噴出させて、厚さ50~60 $\mu$ mの薄帯を作製した。この状態では、前述したように、サブミクロン以下の微細な正方晶の等方的な析出構造のために、磁気

-3-

的には等方性にしかない。そこで、磁粉粒径と磁気特性の関係を調べるために、この薄帯を、平均粒径50 $\mu$ mに粗粉砕した後に、ボールミルを用いて更に微粉砕した。そして、一定の粉砕時間ごとに、一定量の磁粉を取り出し、磁場中でプレスした後に、エポキシ系樹脂を含浸させて、ボンド磁石を作製した。このときの磁粉の平均粒径と保磁力iHc、残留磁束密度Brの関係を第2図に示す。第2図から分かるように、磁粉粒径が小さくなると、保磁力iHc、残留磁束密度Brが共に減少しており、磁石特性は劣化することが判明した。これは、前述したように、結晶粒径が極めて微細なために、この程度の粉砕では、磁場配向しないのに加えて、微粉砕によって生じた加工歪によって、保磁力が減少したためであると考えられる。

そこで、このように保磁力の減少した磁粉に熱処理を施すことによって、加工歪を除去し、保磁力を回復させることを試みた。上記の磁性粉末を高真空中で加熱温度を変えて熱処理し、処理温度

-4-

と保磁力の関係を調べてみたところ、第3図に示すように、150℃付近から保磁力が急速に低下する現象を見出した。発明者らは、この現象は磁性粉末表面に微量吸着されている酸素又は水分によって希土類元素が酸化されるためであると考えた。この考察からさらに推し進めて、合金がボールミルによって粉砕された時点では、既に合金粉末が成る程度酸化しており、これが磁性粉末の磁気特性を低下させる原因であろうという知見を得た。この知見に基づいて、磁性粉末を金属からなる還元剤(例えば、金属Ca)とともに熱処理を行ってからボンド磁石を作成したところ、この磁石が十分な保磁力および残留磁束密度を有していることが判明し、この発明の完成に到達したのである。

ここで、保磁力が回復するのは、還元雰囲気中で熱処理されることで、酸化が抑制されつつ、加工歪が除去されるためであると考えられる。また、熱処理によって、残留磁束密度が増加する理由は明確ではないが、以下のように推測される。熱処

理によって、加工歪が除去され、結晶粒が粗大化する再結晶の現象では、圧延などの加工方向に原子が再配列することがある。微粉砕前の磁粉粒子内の結晶粒の方向は等方的であるが、微粉砕によって生じた応力は、異方性があると考えられる。したがって、粉砕後に熱処理し、再結晶させると粒子内の原子は特定方向に再配列を生じ、これによって残留磁束密度が増加するものと考えられる。

参考のために、第4図に微粉砕前、微粉砕直後、及び、還元雰囲気での熱処理後の磁粉を夫々用いたボンド磁石の減磁曲線を示した。Aは粗粉砕後の磁粉を用いたボンド磁石、Bは微粉砕後の磁粉を用いたボンド磁石、Cは微粉砕後還元雰囲気中で熱処理した磁粉を用いたボンド磁石の減磁曲線を夫々示している。この第4図によって、本発明の製造方法により作製された永久磁石の有意性が分かる。

ここで、還元雰囲気での熱処理条件について述べる。金属からなる還元剤としては、例えば、金属Caを用いることができ、この場合には、熱処

(3) 理における処理温度は600℃～800℃の範囲に選ばれる。処理温度が高いと、Ca蒸気の量が多くなり、磁性粉末表面における還元反応が盛んになり、希土類酸化物が減少しやすい。しかし、処理温度が800℃を越えると、Caが溶融しはじめ、磁性粉末が金属Caに付着してしまう。一方、磁性粉末同士も凝集するようになる。凝集すると粒子径が大きくなり、磁場配向が困難となる。熱処理時間は、磁性粉末の組成、あるいは、粒子径等によって異なるが、通常、15分～5時間程度である。

ところで、液体急冷法を用いて、R-Fe-B系磁粉を作製するには、直接、微細結晶組織を有する薄帯を作製する方法と、アモルファス薄帯を作製し、これを熱処理することによって微細結晶組織を得る方法とがある。前述の実験では、直接、微細結晶組織を有する薄帯を作製したため、薄帯作製直後で、既に高い保磁力を有していた。一方、アモルファス薄帯を作製し、熱処理によって微細結晶化させる方法を用いた場合には、アモルファ

-7-

ス状態では、保磁力は低い。これを一度熱処理し、高い保磁力を得た後に、微粉砕し、再度還元雰囲気中で熱処理することによって目的とする磁粉を得ることができる。しかし、アモルファス薄帯を熱処理する条件と、微粉砕後の熱処理条件とは、ほぼ同じであることから、アモルファス薄帯を直接、微粉砕し、還元雰囲気中で熱処理することによっても、より少ない工程で目的とする磁粉を得ることができる。

#### 実施例・比較例1

組成Nd<sub>13</sub>Fe<sub>81</sub>B<sub>6</sub>を有する合金で、単ロール法により、アモルファス状態の薄帯を得た。これを、ボールミルにより平均粒径3μmまで微粉砕した後に、磁粉3gと金属Ca1.5gとを混合させて、650℃で1時間30分の熱処理を真空中で行った。熱処理後、Caを分離した磁粉を磁場中でプレスし、エポキシ系樹脂を含浸させてボンド磁石とした。また比較のために、アモルファス薄帯を同じ条件で熱処理して結晶化させたものを約30μmの粒径にした磁粉を用いて、同様にボ

ンド磁石を作製した。これらの磁石の保磁力*iH<sub>c</sub>*、*bH<sub>c</sub>* [kOe]、最大残留磁束密度*B<sub>r</sub>* [kG]、並びに、最大エネルギー積(*BH*)<sub>max</sub> [MG Oe]等の諸特性をBHトレーサーを用いて測定した結果を第1表に示す。

#### 実施例・比較例2

組成Nd<sub>13</sub>Fe<sub>81</sub>B<sub>6</sub>を有する合金で、単ロール法により、微細結晶相状態の薄帯を得た。これを、平均粒径3μmまで微粉砕した後に、金属Caと混合し、真空中において700℃で1時間の熱処理を行うことによって磁粉を得た。この磁粉を用いて、実施例1と同様に、ボンド磁石を作製した。また比較のために、同じ条件で熱処理した薄帯を約30μmの粒径に粉砕した磁粉で同様にボンド磁石を作製し、これらの磁石特性を測定した。その測定結果を第2表に示す。

(以下 余白)

第1表

	iHe	bHe	Br	(BH) <sub>max</sub>
実施例1	11.2kOe	5.5kOe	6.2KG	8.1MGOe
比較例1	12.5kOe	4.0kOe	5.1KG	5.0MGOe

第2表

	iHe	bHe	Br	(BH) <sub>max</sub>
実施例2	11.5kOe	5.1kOe	5.9KG	7.0MGOe
比較例2	11.9kOe	3.7kOe	4.8KG	4.5MGOe

第3表

	iHe	bHe	Br	(BH) <sub>max</sub>
実施例3	11.9kOe	5.0kOe	5.8KG	6.8MGOe
比較例3	12.2kOe	3.3kOe	4.5KG	4.0MGOe

-11-

石を提供できるという効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の製造方法の実施に用いる液体急冷薄帯の製造装置の概略構成図、第2図は磁粉の平均粒径と磁気特性の関係を示す図、第3図は磁粉を高真空中で熱処理したときの保磁力と熱処理温度の関係を示す図、第4図は処理方法の異なる磁粉を用いたボンド磁石の減磁曲線を示す図である。

1は熔融金属、2は金属薄片、3はロールを示す。

代理人 弁理士 倉田政彦

-13-

(4)

#### 実施例・比較例3

組成Nd<sub>15</sub>Fe<sub>85</sub>B<sub>10</sub>を有する合金で、単ロール法により、アモルファス状態の薄帯を得た。この薄帯を、650℃で1時間熱処理して結晶化させた後、粒径3μmまで微粉砕した。これを金属C<sub>10</sub>と混合して、真空中において650℃で1時間30分の熱処理を施した後、同様にしてボンド磁石を作製した。また、比較のために、同じ条件で結晶化させた薄帯を約30μmの粒径に粉砕した磁粉で同様にボンド磁石を作製し、これらの磁石特性を測定した。その測定結果を第3表に示す。

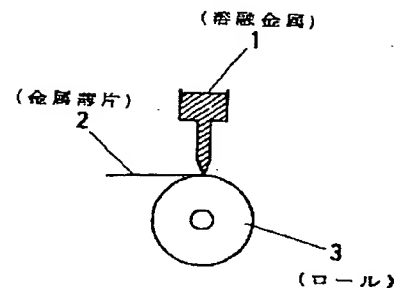
以上の実施例・比較例によって、本発明の製造方法により製造されたボンド磁石では、従来例よりも良好な磁石特性が得られていることが分かる。

(発明の効果)

本発明の製造方法では、R-Fe-B系合金を液体急冷法によって薄片とし、この薄片を微粉砕した後、金属からなる還元剤と共に熱処理を施して得た磁粉を用いてボンド磁石を形成しているので、従来よりも配向度の大きい高性能なボンド磁

-12-

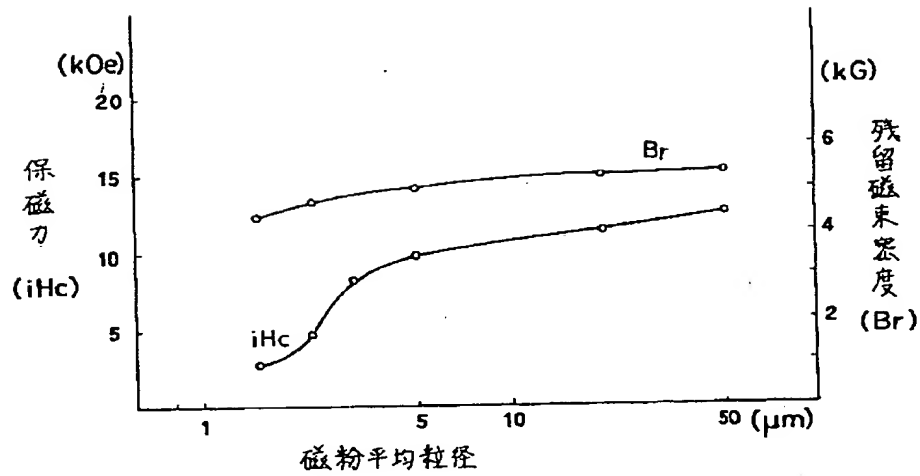
第1図



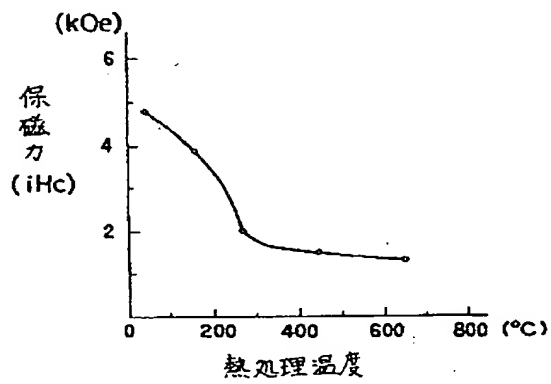
-4-

(5)

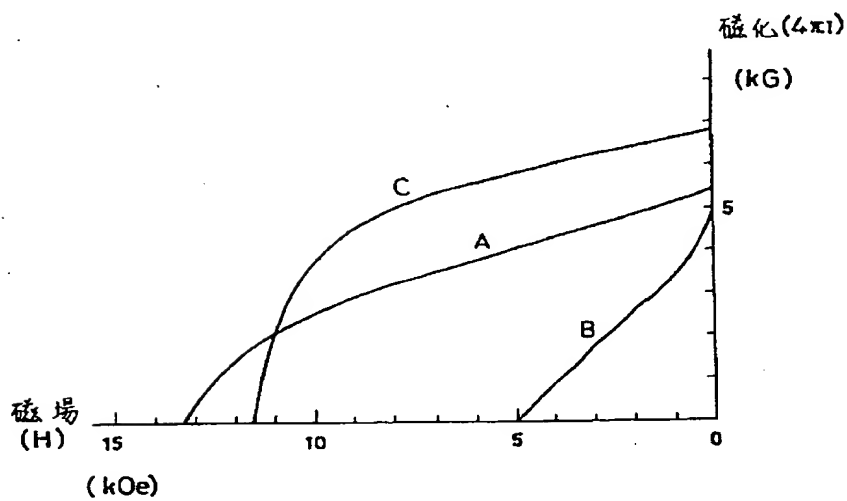
第 2 図



第 3 図



第 4 図



手続補正書(自発)

昭和62年 9月28日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第197440号

2. 発明の名称

永久磁石の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府門真市大字門真1048番地  
名 称 (583) 松下電工株式会社  
代 表 者 藤 井 貞 夫

4. 代理人

住 所 大阪市淀川区木川西2丁目8番16号  
倉田住宅1階1号  
氏 名 (8561) 弁理士 倉田 政彦



5. 補正命令の日付(発送日)

自発

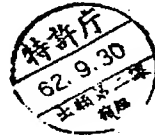
6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

別紙の通り



2. 明細書第3頁第17行目の「保持力」を「保磁力」と訂正します。

代理人 弁理士 倉田 政彦

特開昭64-42501(6)

訂正書

出願番号 特願昭62-197440号

1. 本願の特許請求の範囲の記載を次のように訂正します。

(1) R-Fe-B (Rは希土類元素を示す)系合金を液体急冷法によって薄片とし、この薄片を微粉砕した後、金属からなる還元剤と共に熱処理を施して得た磁粉をバインダーにて結合することを特徴とする永久磁石の製造方法。

(2) 金属からなる還元剤はCaであって、前記熱処理は600℃乃至800℃の温度で、15分乃至5時間の処理時間でなされることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の永久磁石の製造方法。

(3) R-Fe-B系合金が、組成式  $R_2Fe_{14}B$  で表される正方晶化合物を主相とする合金であることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の永久磁石の製造方法。